



GP 18
1173
#5 PWD
72500

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideaki SAKURAI, et al.

SERIAL NO: 09/457,743

FILED: December 10, 1999

FOR: PROTECTIVE THIN FILM FOR FPDS, METHOD FOR PRODUCING SAID THIN FILM AND FPDS USING
SAID THIN FILM

GAU: 1868

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

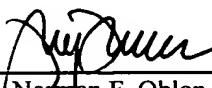
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| COUNTRY | APPLICATION NUMBER | MONTH/DAY/YEAR |
|---------|--------------------|-------------------|
| JAPAN | 10-351167 | December 10, 1998 |
| JAPAN | 11-136599 | May 18, 1999 |
| JAPAN | 11-139766 | May 20, 1999 |
| JAPAN | 11-182814 | June 29, 1999 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

 Norman F. Oblon
Registration No. 24,618
WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996

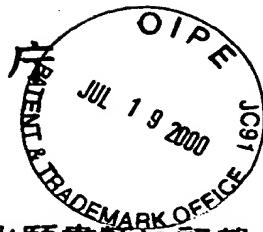
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

RECEIVED
JUL 21 2000
PCT 1700 MAIL ROOM

09/457,743

日本国特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年12月10日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第351167号

出願人
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

RECEIVED

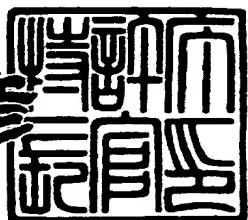
JUL 21 2000

TC 1700 MAIL ROOM

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3048908

【書類名】 特許願

【整理番号】 P8MB088B

【提出日】 平成10年12月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01J 11/00

【発明の名称】 F P D用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた F P D

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 桜井 英章

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 黒光 祥郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 山下 行也

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第183818号

【出願日】 平成10年 6月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第183819号

【出願日】 平成10年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006039

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 FPD用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたFPD

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板(13)の表面に形成されたMgO膜(14a)と、前記MgO膜(14a)の表面に形成されたフッ化物層(14b)とを備えたFPD用保護膜。

【請求項2】 基板(13)の表面に形成されるMgO膜(34a)がフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成されたFPD用保護膜。

【請求項3】 フッ化物層がMgO_XF_Y (0≤X<1, 0<Y≤2) である請求項1又は2記載のFPD用保護膜。

【請求項4】 フッ化物層がガス状フッ素化剤とMgOとの反応によって得られた請求項1又は2記載のFPD用保護膜。

【請求項5】 ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれかである請求項4記載のFPD用保護膜。

【請求項6】 フッ化物層の厚さが0.1~1000nmである請求項1ないし5いずれか記載のFPD用保護膜。

【請求項7】 基板(13)の表面にMgO膜(14a)を形成する工程と、前記MgO膜(14a)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記MgO膜(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法。

【請求項8】 MgO粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記MgO粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、前記フッ化物層により被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合してMgOペースト又はMgO分散液を調製する工程と、前記MgOペースト又は前記MgO分散液を用いて基板の表面にMgO膜(34a)を形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法。

【請求項9】 圧力が1~760Torrのガス状フッ素化剤によりMgO膜又はMgO粉末を表面処理した請求項7又は8記載のFPDの保護膜の製造方法。

【請求項10】 ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれかである請求項7ないし9いずれか記載のFPD用保護膜の製造方法。

【請求項11】 請求項2記載のF P D用保護膜を形成するためにフッ化物層にて被覆されたMgO粉末。

【請求項12】 請求項11記載のフッ化物層にて被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合して調製されたMgO膜形成用MgOペースト。

【請求項13】 請求項11記載のフッ化物層にて被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合して調製されたMgO膜形成用MgO分散液。

【請求項14】 請求項1ないし6いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とするF P D。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PDP (plasma display panel: プラズマディスプレイパネル)、PALC (plasma addressed liquid crystal display) 等のF P D (flat panel display) 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたF P Dに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスを用いてF P Dの保護膜を形成する方法と比較し、低コストで量産性に優れた保護膜の形成方法として、MgO粉末、Mg(OH)₂粉末、MgO粉末及びMg(OH)₂の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したペースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピンドルコート法、スプレーコート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている（例えば特開平3-67437号、特開平7-220640号、特開平7-147136号、特開平7-335134号、特開平8-111177号、特開平8-111178号、特開平8-212917号、特開平6-325696号、特開平8-167381号、特開平8-264125号、特開平9-12940号、特開平9-12976号、特開平8-96718号など）。

【0003】

また、この種の保護膜として、背面ガラス基板上に放電維持電極対と誘電体層と保護層とが積層され、前面ガラス基板の裏面に蛍光体層が形成され、両基板間に放電により紫外線を発生する不活性ガスが封止され、更に保護層が二次電子放出材料のフッ素化MgOにより形成されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料が開示されている（特開平7-201280号）。この二次電子放出材料では、保護層はMgOを構成する酸素の一部をフッ素で置換する、即ちMgOイオン結晶を形成する格子の酸素原子位置の一部をフッ素原子で置換することにより、 $MgO_{1-X-Y}F_Y$ （但し、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ ）の一般式で表されるフッ素化MgOにて構成される。

このプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層として $MgO_{1-X-Y}F_Y$ で表されるフッ素化MgOを用いたので、原子価制御により局在準位が作られ、放電開始電圧を下げることができる。この結果、高精細のパネル形成が可能となり、経時的にも安定な保護膜が得られるようになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の各公報に記載された保護膜の形成方法では、MgO粉末、 $Mg(OH)_2$ 粉末、或いはMgO粉末及び $Mg(OH)_2$ の混合粉末を焼成して得られたMgO粉末や希土類酸化物粉末が微粒子であるため、表面積が大きく、この表面は大気中の炭酸ガスと比較的容易に反応して炭酸塩に変化するおそれがあった。このためFPDの放電中に炭酸ガスが放電空間中に放出され、放電特性が低下する問題点があった。

また、上記従来の特開平7-201280号公報に示されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層全体が $MgO_{1-X-Y}F_Y$ で表されるフッ素化MgOにより構成され、この保護層と基板（誘電体層）との熱膨張係数の差が比較的大きいため、保護層としてMgO膜を用いた場合より保護層と基板（誘電体層）との密着性及び整合性が低下し、かつ電気絶縁性が劣る問題点があった。

【0005】

本発明の第1の目的は、基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ電気絶縁性の低下を防止できる、F P D用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、MgO膜中のMgOが大気中のCO₂ガスと反応するのをフッ化物層が阻止することにより、MgOがF P Dに有害なMgCO₃に変質するのを防止できる、即ちMgO膜の耐環境性を向上できる、F P D用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、MgO膜の表面、或いはMgO膜を形成するMgO粉末の表面に、二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成できる、F P D用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第4の目的は、製造工数を大幅に低減できる、保護膜を用いたF P Dを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、基板13の表面に形成されたMgO膜14aと、MgO膜14aの表面に形成されたフッ化物層14bとを備えたF P D用保護膜である。

この請求項1に記載されたF P D用保護膜では、MgO膜14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、F P D10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、MgO膜14a中のMgOが大気中のCO₂ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO膜14a中のMgOがF P D10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することが殆どない。

また基板13には保護膜14のうち基板13と熱膨張係数が略同一のMgO膜14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が基板13から剥離せず、保護膜14の基板13に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0007】

請求項2に係る発明は、図3に示すように、基板13の表面に形成されるMgO膜34aがフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成されたF P D用

保護膜である。

この請求項2に記載されたF P D用保護膜では、MgO粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、F P D 1 0の製造過程において保護膜3 4が大気中に長時間曝されても、MgO膜3 4 a中のMgOが大気中のCO₂ガスを殆ど反応しない。この結果、MgO膜3 4 a中のMgOがF P D 1 0の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することが殆どない。またMgO粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末と略同一であり、より好ましい。

【0008】

またフッ化物層はMgO_XF_Y (0≤X<1, 0<Y≤2) であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤とMgOとの反応によって得ることが好ましい。更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを0.1~1000nmの範囲内に設定することが好ましい。

【0009】

請求項1 1に係るMgO粉末は請求項2記載のF P D用保護膜を形成するためにフッ化物層により被覆されて作製される。

請求項1 2に係るMgO膜形成用MgOペーストは上記フッ化物層にて被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

請求項1 3に係るMgO膜形成用MgO分散液は上記フッ化物層にて被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

上記フッ化物層にて被覆されたMgO粉末のペースト又は分散液を用いることにより、請求項2に記載されたMgO膜を容易に形成することができる。

【0010】

請求項7に係る発明は、図1に示すように、基板1 3の表面にMgO膜1 4 aを形成する工程と、MgO膜1 4 aをガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO膜1 4 aの表面にフッ化物層1 4 bを形成する工程とを含むF P Dの保護膜の製造方法である。

請求項8に係る発明は、図3に示すように、MgO粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、フッ化物層により被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合してMgOペースト又はMgO分散液を調製する工程と、MgOペースト又はMgO分散液を用いて基板の表面にMgO膜34aを形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法である。

【0011】

この請求項7又は8に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、MgO膜14a又は34a中のMgOがFPD10の機能にとって有害なMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD10の製造コストを低減できる。

また請求項7又は8において、圧力が1~760Torrのガス状フッ素化剤によりMgO膜又はMgO粉末を表面処理することが好ましく、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。

【0012】

請求項14に係る発明は、請求項1ないし5いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とするFPDである。

この請求項14に記載されたFPDでは、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に本発明の第1の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明のFPDとしてはPDP、PALC等が挙げられる。この実施の形態ではPDPについて説明する。

図1及び図2に示すように、AC型のPDP10は背面ガラス基板11上に所定の間隔をあけて形成された隔壁12を介して前面ガラス基板13を被せることにより構成される。前面ガラス基板13の両面のうち背面ガラス基板11に対向する面には表示電極16及び透明誘電体層17を介してMgO膜14aが形成さ

れ、このMgO膜14aの表面にはフッ化物層14bが形成される。背面ガラス基板11と前面ガラス基板13と隔壁12とにより多数の放電セル18が区画形成され、背面ガラス基板11上には放電セル18内に位置しつつ上記表示電極16に対向するようにアドレス電極19が形成される。また放電セル18内には隔壁12の側面から背面ガラス基板11の上面にかけて蛍光体層21が形成される。更に放電セル18内には放電ガス（図示せず）が注入される。

【0014】

上記フッ化物層14bはMgO_XF_Y（0≤X<1, 0<Y≤2）であり、例えばMgF₂層やMgO_{0.5}F層やMgO_{0.25}F_{1.5}層等である。またフッ化物層14bはMgO膜14aを形成するMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層14bの厚さはMgOのCO₂ガスとの反応阻止向上と、MgO及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1～1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1～100nmの範囲内に形成される。フッ化物層14bの厚さを0.1～1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとMgO及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなつて作業性が悪くなるためである。

【0015】

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] 蒸着法によるMgO膜の形成

先ず図1に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0016】

次に純度が99.5%以上のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgO膜14を形成する。このMgO膜14の成膜条件は、加速電圧が5~30kV、蒸着圧力が0.1×10⁻²~10×10⁻²Pa、蒸着距離が100~1000mmの範囲内にあることが好ましい。更にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10~100°C）に0.1~120分間保持してMgO膜14aの表面を改質し、MgO膜14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1~760Torr、更に好ましくは10~300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1~760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

【0017】

〔2〕スパッタリング法によるMgO膜の形成

先ず上記〔1〕と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うようにMgO膜を形成する。このMgO膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50~3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5~50%、基板温度が20~300°Cの範囲内であることが好ましい。

次に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0018】

〔3〕スクリーン印刷法によるMgO膜の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が50~2000ÅのMgO粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した

後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いでMgO膜となるMgO粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgOペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

【0019】

上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては α -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0~10重量%、10~100重量%及び0~30重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で100~200°Cに10~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600°Cに10~60分間保持して焼成する。更に上記【1】と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0020】

【4】スピンコート法によるMgO膜の形成

上記【3】と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、MgO膜となるMgO粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgO分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0~40重量%、0.1~10重量%及び55~99.9重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40~100°Cに5~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600°Cに10~60分間保持して焼成し、更に上記【1】と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改

質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0021】

このように製造されたPDPの保護膜では、MgO膜14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、MgO膜14a中のMgOが大気中のCO₂ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO膜14a中のMgOがPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することは殆どないので、MgO膜14aの耐環境性を向上できる。

また、MgO膜14a中のMgOがMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に透明誘電体層17には保護膜14のうち誘電体層17と熱膨張係数が略同一のMgO膜14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が透明誘電体層17から剥離せず、保護膜14の誘電体層17に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0022】

図3及び図4は本発明の第2の実施の形態を示す。図3及び図4において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、前面ガラス基板13の表面に表示電極16及び透明誘電体層17を介して保護膜34であるMgO膜34aが形成され、このMgO膜34aがフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成される。上記フッ化物層は第1の実施の形態のフッ化物層と同様に、MgO_XF_Y (0 ≤ X < 1, 0 < Y ≤ 2) であり、例えばMgF₂層、MgO_{0.5}F層、MgO_{0.25}F_{1.50}層等である。またフッ化物層はMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層の厚さはMgOのCO₂ガスとの反応阻止向上と、MgO及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1～1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1

~100nmの範囲内に形成される。フッ化物層の厚さを0.1~1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとMgO及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなつて作業性が悪くなるためである。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

【0023】

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] スクリーン印刷法によるMgO膜の形成

先ず気相法や液中合成法等により平均粒径が50~2000ÅのMgO粉末を作製する。次いでこのMgO粉末をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10~100°C）に0.1~120分間保持してMgO粉末の表面を改質し、MgO粉末の表面にフッ化物層を形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1~760Torr、更に好ましくは10~300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1~760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

【0024】

次に図3に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。またMgO膜34aとなるMgO粉末（上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgOペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層17の表面全体に塗布し乾燥する。上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはα-テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0.1~10重量%、10

～99.9重量%及び0～30重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板13を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0025】

[2] スピンコート法によるMgO膜の形成

先ず上記[1]と同様にしてMgO粉末の表面をフッ化物層により被覆する。次に前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、MgO膜となるMgO粉末（上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgO分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、トリフルオロ酢酸マグネシウム、マグネシウムトリフルオロアセチルアセトネート、マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は1～40重量%、0.1～10重量%及び55～98.9重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0026】

このように製造されたPDP用保護膜では、MgO膜34aとなるMgO粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、PDP10の製造過程においてMgO膜34aが大気中に長時間曝されても、MgO膜34a中のMgO粉末が大気中のCO₂ガスを殆ど反応しない。この結果、MgO膜34a中のMgO粉末がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することは殆どないので、MgO膜34aの耐環境性を向上できる。

またMgO膜34a中のMgO粉末がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コスト

を低減できる。

更に上記MgO粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末と略同一である。

なお、上記第1及び第2の実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜としてMgO膜を形成するものであればPALC等でもよい。

【0027】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

＜実施例1＞

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgO膜14aを形成した。このMgO膜14の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が 1×10^{-2} Pa、蒸着距離が600mmであった。更にこのガラス基板13を圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜14aの表面を改質し、MgO膜14aの表面にフッ化物層14bを形成した。このガラス基板13を実施例1とした。

【0028】

＜実施例2＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例2とした。

＜実施例3＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例3とした。

【0029】

<実施例4>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例4とした。

<実施例5>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例5とした。

【0030】

<実施例6>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例6とした。

<実施例7>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が752TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例7とした。

【0031】

<実施例8>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例8とした。

＜実施例9＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例9とした。

＜実施例10＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのHFガスと分圧が752TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例10とした。

【0032】

＜実施例11＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのBF₃ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例11とした。

＜実施例12＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのSbF₅ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例12とした。

＜実施例13＞

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのSF₄ガス雰囲気中（温度25

℃)に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例13とした。

【0033】

<実施例14>

先ず実施例1と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.99% (4N)の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うようにMgO膜を形成する。このMgO膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が1.33Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が10%、基板温度が150℃の範囲内であることが好ましい。

次に上記実施例1と同様にガラス基板をF₂ガス雰囲気中保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例14とした。

【0034】

<実施例15>

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例15とした。

<実施例16>

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例16とした。

【0035】

<実施例17>

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を

形成した。このガラス基板を実施例17とした。

＜実施例18＞

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例18とした。

【0036】

＜実施例19＞

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例19とした。

＜実施例20＞

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が75.2TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例20とした。

【0037】

＜実施例21＞

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例21とした。

＜実施例22＞

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が3.8TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例22とした。

<実施例23>

実施例14と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのHFガスと分圧が752TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例23とした。

【0038】

<実施例24>

先ず厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を79重量%と、MgO成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを19重量%を混合してMgOペーストを調製し、このMgOペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布してMgO膜を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例24とした。

【0039】

<実施例25>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例25とした。

<実施例26>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形

成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例26とした。

【0040】

<実施例27>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例27とした。

<実施例28>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例28とした。

【0041】

<実施例29>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例29とした。

<実施例30>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が752TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例30とした。

【0042】

<実施例31>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形

成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7. 6 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例31とした。

＜実施例32＞

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例32とした。

【0043】

＜実施例33＞

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が7.52 TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例33とした。

＜実施例34＞

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を7.5重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを1.8重量%を混合して粉末含有MgOペーストを調製した。この粉末含有MgOペーストを用いて実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜を形成し、更にMgO膜の表面を改質してMgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例34とした。

【0044】

＜実施例35＞

先ず厚さ3mmのガラス基板の表面にA gの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブ

を98.75重量%とを混合して均一なMgOコーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンドルコート法により塗布してMgO膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例35とした。

【0045】

<実施例36>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例36とした。

<実施例37>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例37とした。

【0046】

<実施例38>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例38とした。

<実施例39>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフ

フッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例39とした。

【0047】

<実施例40>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例40とした。

<実施例41>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が75.2TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例41とした。

【0048】

<実施例42>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例42とした。

<実施例43>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

【0049】

<実施例44>

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのHFガスと分圧が75.2TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して

MgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

＜実施例45＞

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一な粉末含有MgOコーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜を形成し、更にMgO膜の表面を改質してMgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例45とした。

【0050】

＜実施例46＞

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）5gを、圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持してMgO粉末の表面を改質した、即ちMgO粉末の表面をフッ化物層により被覆した。このMgO粉末を実施例46のMgO粉末とした。

一方、図3に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にA gの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末を5重量%と、バインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを18重量%を混合してMgOペーストを調製し、このMgOペーストを上記ガラス基板13上にスクリーン印刷法により塗布してMgO膜34aを形成した。更に上記ガラス基板13を大気中で150°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で580°Cに10分間保持して焼成した。このガラス基板13を実施例46とした。

【0051】

＜実施例47＞

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中（温度

25°C)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例4.7とした。

＜実施例4.8＞

実施例4.6と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25°C)に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例4.8とした。

【0052】

＜実施例4.9＞

実施例4.6と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25°C)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例4.9とした。

＜実施例5.0＞

実施例4.6と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25°C)に60分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例5.0とした。

【0053】

＜実施例5.1＞

実施例4.6と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25°C)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例5.1と

した。

＜実施例52＞

実施例46と同一のMgO粉末を、分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が7.52TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例52とした。

【0054】

＜実施例53＞

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例53とした。

＜実施例54＞

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例54とした。

＜実施例55＞

実施例46と同一のMgO粉末を、分圧が7.6TorrのHFガスと分圧が7.52TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例55とした。

【0055】

＜実施例56＞

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのBF₃ガス雰囲気中（

温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例56とした。

＜実施例57＞

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのSbF₅ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例57とした。

＜実施例58＞

実施例46と同一のMgO粉末を、分圧が7.6TorrのSF₄ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例58とした。

【0056】

＜実施例59＞

実施例46と同一の条件でMgO粉末の表面にフッ化物層を形成した。このMgO粉末を実施例59のMgO粉末とした。

一方、実施例46と同様にして前面ガラス基板の表面に表示電極及び透明誘電体層を形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末を5重量%と、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてエチルセロソルブを93.75重量%を混合してMgO分散液を調製し、このMgO分散液を上記ガラス基板13上にスピンドル法により塗布してMgO膜を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例59のガラス基板とした。

【0057】

<実施例60>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が7.2TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例60とした。

<実施例61>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例61とした。

【0058】

<実施例62>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例62とした。

<実施例63>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例63とした。

【0059】

<実施例64>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温

度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例64とした。

＜実施例65＞

実施例59と同一のMgO粉末を、分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が7.52TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例65とした。

【0060】

＜実施例66＞

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中(温度100℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例66とした。

＜実施例67＞

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのHFガス雰囲気中(温度25℃)に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例67とした。

【0061】

＜実施例68＞

実施例59と同一のMgO粉末を、分圧が7.6TorrのHFガスと分圧が7.52TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたM

MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例68とした。

＜実施例69＞

バインダとしてトリフルオロ酢酸マグネシウムを用い、焼成温度を500℃としたことを除いて、実施例59と同様にしてガラス基板上に MgO 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例69とした。

【0062】

＜実施例70＞

バインダとしてマグネシウムトリフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例69と同様にしてガラス基板上に MgO 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例70とした。

＜実施例71＞

バインダとしてマグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例69と同様にしてガラス基板上に MgO 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例71とした。

【0063】

＜比較例1＞

実施例1と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成したが、この MgO 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例1とした。

＜比較例2＞

実施例14と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成したが、この MgO 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例2とした。

＜比較例3＞

実施例24と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この MgO 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板

を比較例3とした。

【0064】

＜比較例4＞

実施例34と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、このMgO膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例4とした。

＜比較例5＞

実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、このMgO膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例5とした。

＜比較例6＞

実施例45と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、このMgO膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例6とした。

【0065】

＜比較例7＞

表面を改質していないMgO粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例46と同様にスクリーン印刷法によりMgO膜を形成した。上記MgO粉末及び上記ガラス基板を比較例7とした。

＜比較例8＞

表面を改質していないMgO粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例59と同様にスピンドルコート法によりMgO膜を形成した。上記MgO粉末及び上記ガラス基板を比較例8とした。

【0066】

＜比較試験1及び評価＞

実施例1～45及び比較例1～6のガラス基板上のMgO膜表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

またMgO膜の耐環境性はMgOが炭酸塩 ($MgCO_3$) に変化する困難性で

評価した。具体的には、炭酸塩層は温度が40℃で湿度が90%の大気中に2週間放置した後に、X線光電子分光法によりMgO膜の深さ方向の元素分析を行い、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更にMgO膜の放電開始電圧 (V_f) は実施例1～45及び比較例1～6のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400TorrのHe-2%Xe混合ガスで満たし、10kHzの電圧を印加して測定した。

これらの測定結果を表1～表4に示した。

【0067】

【表1】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | | フッ化物層 の厚さ (nm) | 耐環境性 | 放電開始 電圧 Vf (V) | | | |
|--------|-------------|-----------|------------------|-----|----------------|-----|-----|----------------------|------|-------------------------|--|--|--|
| | 温度 (°C) | 時間 (分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | | | | | |
| 実施例 1 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 24 | 1 | 160 | | | | |
| 実施例 2 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 16 | 1 | 163 | | | | |
| 実施例 3 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 10 | 3 | 166 | | | | |
| 実施例 4 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 15 | 1 | 160 | | | | |
| 実施例 5 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 30 | 1 | 156 | | | | |
| 実施例 6 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 5 | 7 | 167 | | | | |
| 実施例 7 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 6 | 10 | 163 | | | | |
| 実施例 8 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 22 | 1 | 157 | | | | |
| 実施例 9 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 5 | 12 | 169 | | | | |
| 実施例 10 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 2 | 15 | 166 | | | | |
| 実施例 11 | 25 | 10 | BF ₃ | 7.6 | — | — | 4 | 10 | 165 | | | | |
| 実施例 12 | 25 | 10 | SbF ₅ | 7.6 | — | — | 5 | 7 | 165 | | | | |
| 実施例 13 | 25 | 10 | SF ₆ | 7.6 | — | — | 2 | 11 | 168 | | | | |
| 比較例 1 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 17 | 172 | | | | |

【0068】

【表2】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | | フッ化物層 の厚さ (nm) | 耐環境性 | 放電開始 電圧 Vf (V) | | | |
|-------|-------------|-----------|-----------------|-----|----------------|-----|-----|----------------------|------|-------------------------|--|--|--|
| | 温度 (°C) | 時間 (分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | | | | | |
| 実施例14 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 1 | 155 | | | | |
| 実施例15 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 9 | 1 | 158 | | | | |
| 実施例16 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 5 | 1 | 162 | | | | |
| 実施例17 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 9 | 1 | 158 | | | | |
| 実施例18 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 17 | 1 | 157 | | | | |
| 実施例19 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 4 | 3 | 162 | | | | |
| 実施例20 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 4 | 6 | 163 | | | | |
| 実施例21 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 10 | 1 | 156 | | | | |
| 実施例22 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 2 | 7 | 160 | | | | |
| 実施例23 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 1 | 7 | 160 | | | | |
| 比較例 2 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 10 | 165 | | | | |

【0069】

【表3】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | | フッ化物層 の厚さ (nm) | 耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm) | 放電開始 電圧 Vf (V) | | | |
|-------|-------------|-----------|-----------------|-----|----------------|-----|-----|----------------------|----------------------------|-------------------------|--|--|--|
| | 温度 (°C) | 時間 (分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | | | | | |
| 実施例24 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 36 | 2 | 182 | | | | |
| 実施例25 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 24 | 2 | 184 | | | | |
| 実施例26 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 12 | 5 | 189 | | | | |
| 実施例27 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 20 | 3 | 185 | | | | |
| 実施例28 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 44 | 1 | 179 | | | | |
| 実施例29 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 8 | 10 | 190 | | | | |
| 実施例30 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 8 | 12 | 184 | | | | |
| 実施例31 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 30 | 1 | 180 | | | | |
| 実施例32 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 6 | 15 | 190 | | | | |
| 実施例33 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 4 | 20 | 189 | | | | |
| 実施例34 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 420 | 5 | 188 | | | | |
| 比較例3 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 22 | 196 | | | | |
| 比較例4 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 510 | 201 | | | | |

【0070】

【表4】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | | フッ化物層の厚さ (nm) | 耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm) | 放電開始 電圧 Vf (V) |
|-------|-------------|-----------|-----------------|-----|----------------|-----|-----|------------------|----------------------------|-------------------------|
| | 温度 (°C) | 時間 (分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | | |
| 実施例35 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 42 | 2 | 180 | |
| 実施例36 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 20 | 4 | 185 | |
| 実施例37 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 8 | 7 | 190 | |
| 実施例38 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 26 | 4 | 185 | |
| 実施例39 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 35 | 2 | 183 | |
| 実施例40 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 12 | 8 | 190 | |
| 実施例41 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 14 | 10 | 184 | |
| 実施例42 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 30 | 3 | 183 | |
| 実施例43 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 6 | 18 | 190 | |
| 実施例44 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 6 | 18 | 191 | |
| 実施例45 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 510 | 7 | 189 | |
| 比較例 5 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 30 | 195 | |
| 比較例 6 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 560 | 200 | |

【0071】

表1～表4から明らかなように、比較例3及び5では炭酸塩(MgCO₃)が22nm及び30nmとかなり厚くMgO膜表面に形成され、MgO粉末を含んだ比較例4及び6では炭酸塩(MgCO₃)がほぼMgO膜全体に形成されたのに対し、実施例1～45では、1～20nmと薄くなった。またMgO膜の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなり、ガス状フッ

素化剤として F_2 ガスを用いた方が HF ガスを用いた場合より炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 1 及び 2 では 172 及び 165 V であったのに対し、比較例 1 及び 2 に対応する実施例 1 ~ 23 では 155 ~ 169 V と若干低くなり、比較例 3 ~ 6 では 195 ~ 201 V であったのに対し、比較例 3 ~ 6 に対応する実施例 24 ~ 45 では 179 ~ 191 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

【0072】

＜比較試験 2 及び評価＞

実施例 46 ~ 71、比較例 7 及び比較例 8 の MgO 粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、MgO 粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理した MgO スパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また MgO 粉末の耐環境性は上記比較試験 1 と同様に MgO の炭酸塩 ($MgCO_3$) に変化する困難性で評価した。具体的には、MgO 粉末表面の炭酸塩層は、温度が 40 °C で湿度が 90 % の大気中に 2 週間放置した後、赤外分光法 (FT-IR) の拡散反射法により炭酸塩に由来する 1450 cm^{-1} 付近のピークの吸光度を相対値 (a.u. : arbitrary unit) で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、MgO 粉末が耐環境性に優れていることになる。更に MgO 膜の放電開始電圧 (V_f) は上記比較試験 1 と同様にして測定した。これらの測定結果を表 5 及び表 6 に示した。

【0073】

【表5】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | フッ化物層の厚さ(nm) | 耐環境性 炭酸塩(a.u.) | 放電開始電圧 Vf(V) |
|-------|-------------|-------|------------------|-----|----------------|-----|--------------|-------------------|-----------------|
| | 温度(°C) | 時間(分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | |
| 実施例46 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 10 | 179 |
| 実施例47 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 9 | 9 | 180 |
| 実施例48 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 5 | 25 | 187 |
| 実施例49 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 9 | 10 | 185 |
| 実施例50 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 17 | 7 | 180 |
| 実施例51 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 4 | 48 | 186 |
| 実施例52 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 4 | 48 | 181 |
| 実施例53 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 10 | 3 | 181 |
| 実施例54 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 2 | 65 | 187 |
| 実施例55 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 1 | 58 | 186 |
| 実施例56 | 25 | 10 | BF ₃ | 7.6 | — | — | 3 | 49 | 186 |
| 実施例57 | 25 | 10 | SbF ₅ | 7.6 | — | — | 3 | 47 | 185 |
| 実施例58 | 25 | 10 | SF ₆ | 7.6 | — | — | 1 | 53 | 187 |
| 比較例 7 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 78 | 195 |

【0074】

【表6】

| | MgO膜表面の改質条件 | | | | | | フッ化物層 の厚さ (nm) | 耐環境性 炭酸塩 (a. u.) | 放電開始 電圧 Vf (V) | | | |
|-------|-------------|-----------|-----------------|-----|----------------|-----|----------------------|------------------------|-------------------------|--|--|--|
| | 温度 (°C) | 時間 (分) | ガスの種類及び分圧(Torr) | | | | | | | | | |
| | | | ガス | 分圧 | ガス | 分圧 | | | | | | |
| 実施例59 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 10 | 177 | | | |
| 実施例60 | 25 | 10 | F ₂ | 72 | — | — | 9 | 9 | 179 | | | |
| 実施例61 | 25 | 1 | F ₂ | 38 | — | — | 5 | 25 | 185 | | | |
| 実施例62 | 25 | 10 | F ₂ | 38 | — | — | 9 | 10 | 180 | | | |
| 実施例63 | 25 | 60 | F ₂ | 38 | — | — | 17 | 7 | 177 | | | |
| 実施例64 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 4 | 48 | 188 | | | |
| 実施例65 | 25 | 10 | F ₂ | 7.6 | N ₂ | 752 | 4 | 48 | 180 | | | |
| 実施例66 | 100 | 10 | F ₂ | 7.6 | — | — | 10 | 3 | 179 | | | |
| 実施例67 | 25 | 1 | HF | 38 | — | — | 2 | 65 | 185 | | | |
| 実施例68 | 25 | 10 | HF | 7.6 | N ₂ | 752 | 1 | 58 | 183 | | | |
| 実施例69 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 10 | 170 | | | |
| 実施例70 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 10 | 172 | | | |
| 実施例71 | 25 | 10 | F ₂ | 152 | — | — | 10 | 10 | 171 | | | |
| 比較例 8 | — | — | — | — | — | — | 未処理 | 78 | 196 | | | |

【0075】

表5及び表6から明らかなように、炭酸塩(MgCO₃)が比較例7及び8では78とかなり多くMgO粉末表面に形成されたのに対し、実施例46～71では、1～65とかなり少なくなった。またMgO粉末(MgOスパッタ膜)の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなり、ガス状フッ素

化剤として F_2 ガスを用いた方が HF ガスを用いた場合より炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 7 及び 8 では 195V 及び 196V であったのに対し、実施例 46～71 では 170～188V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

【0076】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面に MgO 膜を形成し、この MgO 膜の表面にフッ化物層を形成したので、FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、MgO 膜中の MgO が大気中の CO_2 ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO 膜中の MgO が FPD の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ に変質することが殆どないので、MgO 膜の耐環境性を向上できる。

また保護膜のうち基板と熱膨張係数が略同一の MgO 膜が接着されるので、熱サイクルにより保護膜が基板から剥離せず、保護膜の基板に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0077】

また基板の表面に形成される MgO 膜を、フッ化物層にて被覆された MgO 粉末を用いて形成すれば、上記と同様に FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、MgO 膜中の MgO が大気中の CO_2 ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO 膜中の MgO が FPD の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ に変質することが殆どなく、MgO 膜の耐環境性を向上できる。また MgO 粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、この MgO 粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のない MgO 粉末と略同一である。

またフッ化物層が MgO_XF_Y ($0 \leq X < 1$, $0 < Y \leq 2$) であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と MgO との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅ 又は SF₄ 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを 0.1～1000 nm の範囲内に形成したりすれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

【0078】

また基板の表面にMgO膜を形成し、このMgO膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO膜の表面にフッ化物層を形成すれば、MgO膜中のMgOがFPDの機能にとって有害なMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

またMgO粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO粉末をフッ化物層にて被覆し、このフッ化物層により被覆されたMgO粉末とバインダーと溶媒とを混合して調製されたMgOペースト又はMgO分散液を用いて基板の表面にMgO膜を形成すれば、上記と同様にMgO膜中のMgO粉末がFPDの機能にとって有害なMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

【0079】

また圧力が1～760Torrのガス状フッ素化剤によりMgO膜又はMgO粉末を表面処理したり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄を用いたりすれば、MgO膜又はMgO粉末の表面に二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成することができる。

更に上記保護膜を用いてFPDを製造すれば、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明第1実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図2】

その前面基板が組込まれたPDPの要部断面図。

【図3】

本発明第2実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図4】

その前面基板が組込まれたPDPの要部断面図。

【符号の説明】

10 PDP (FPD)

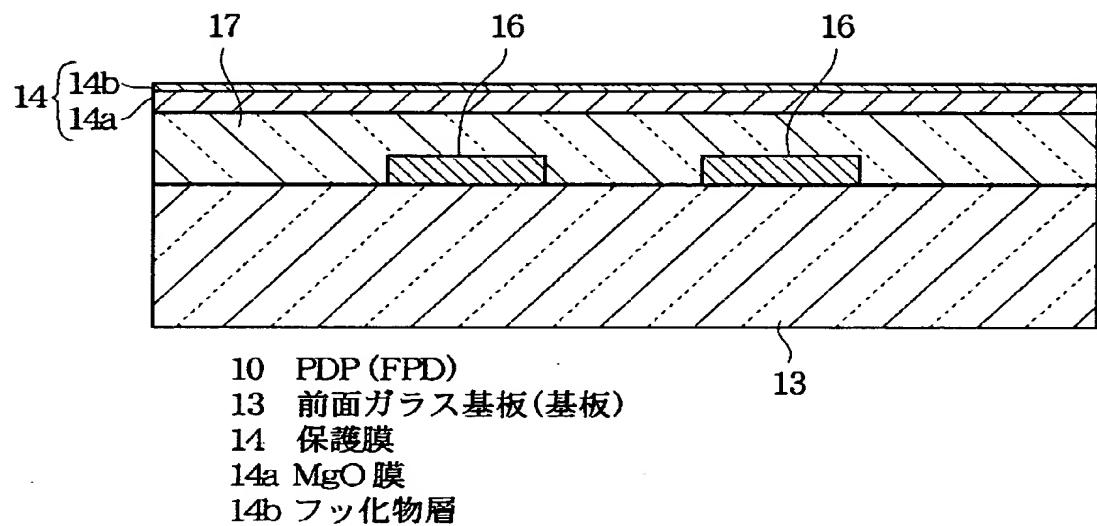
13 前面ガラス基板 (基板)

14, 34 保護膜

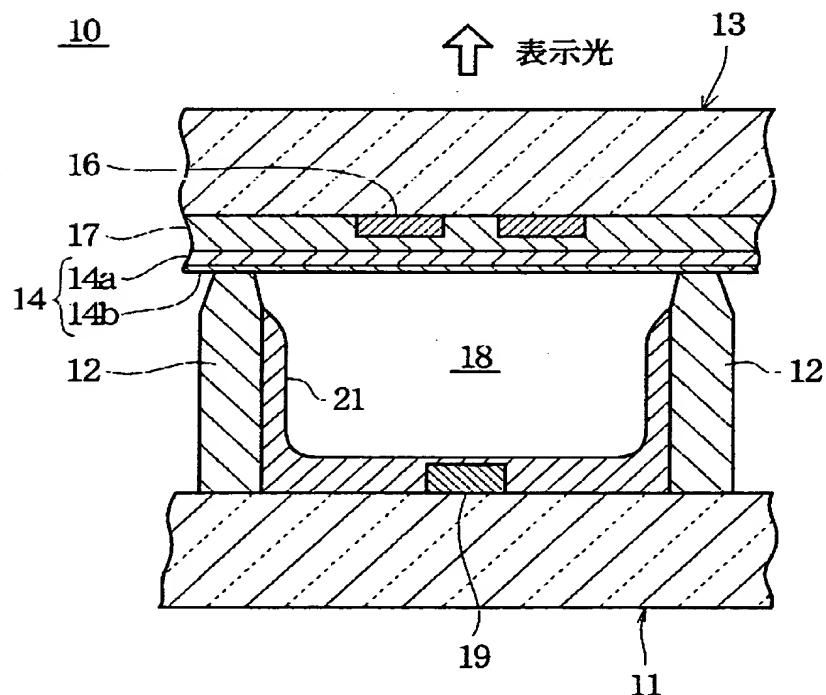
14a, 34a MgO膜

【書類名】 図面

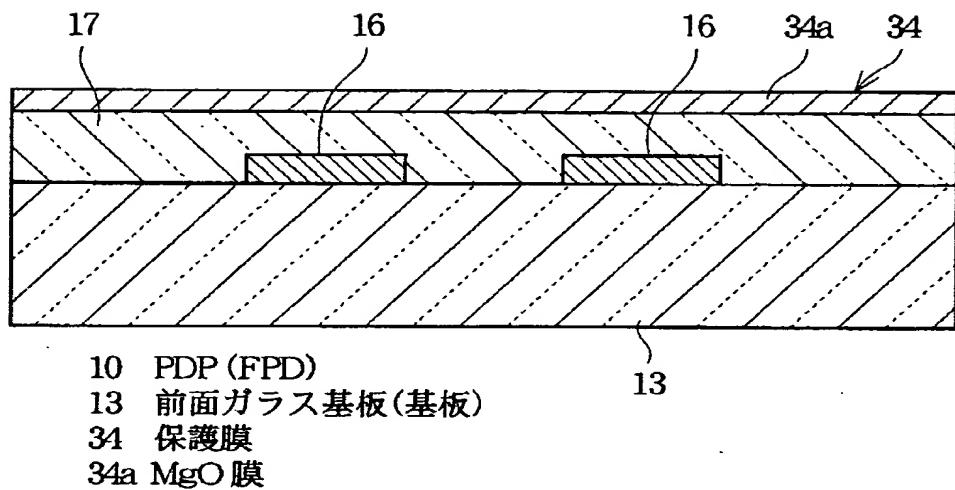
【図1】



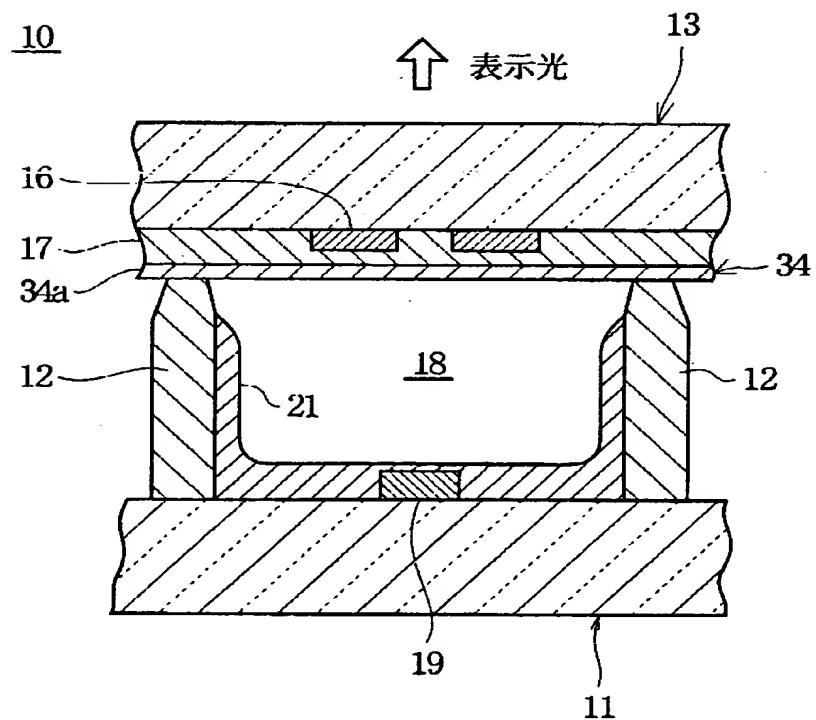
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保護膜の基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ保護膜の電気絶縁性の低下を防止できる。またMgO膜中のMgOが大気中のCO₂ガスと反応するのをフッ化物層が阻止することにより、MgOがF.P.D.に有害なMgCO₃に変質するのを防止できる。更にMgO膜の表面にフッ化物層を比較的容易に形成できる。

【解決手段】 基板13の表面にMgO膜14aが形成され、このMgO膜14aの表面にフッ化物層14bが形成される。フッ化物層14bはMgO_XF_Y (0 ≤ X < 1, 0 < Y ≤ 2) であり、このフッ化物層14bはガス状フッ素化剤とMgOとの反応によって得られる。またガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄を用いることが好ましく、フッ化物層14bの厚さは0.1～1000nmの範囲内に形成されることが好ましい。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】 000006264
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目24番3号 新星和池袋
ビル4階
【氏名又は名称】 須田 正義

出願人履歴情報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社